ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 5

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. Ю. Ю. Керча, С. П. Олейник, Л. А. Шелковникова, Л. И. Дашевский, В. А. Богданович

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ОЛИГОДИЕНОВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ ЖЕСТКИХ СЕГМЕНТОВ

Исследована структура и вязкоупругие свойства олигодиеновых сегментированных ПУ. Установлено, что введение мочевинных групп в жесткий сегмент, содержащий уретановые группы, существенно увеличивает степень сегрегации гибких и жестких сегментов, образуются жесткие домены с неоднородной структурой. Сетка физических связей, узлами которой являются жесткие домены, способна перестраиваться и разрушаться под действием различных механических нагрузок и температур из-за различия в энергии физического взаимодействия в неоднородных жестких доменах. На термомеханических кривых и температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь появляются релаксационные переходы, положения которых зависят от концентрации мочевинных групп и величины прилагаемой механической нагрузки.

Гетерогенность структуры сегментированных ПУ, обусловленная микрофазовым разделением сегментов (блоков) различной химической природы и жесткости, является определяющим фактором в образовании пространственной сетки межмолекулярных связей, от которой зависят механические, релаксационные и вязкоупругие свойства этих полимеров. Микрофазовое разделение в ПУ характеризуется самой различной степенью завершенности, которая может изменяться от нескольких процентов для ПУ на основе сложных олигоэфиров до практически полного разделения фаз для ПУ на основе олигодиендиолов [1].

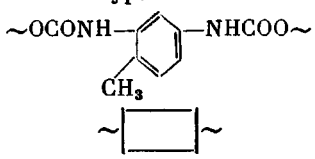
Для сегментированных полиэфируретанов, где имеет место значительное химическое сродство между сегментами различной природы и жесткости, вследствие их полярности, глубину микрофазового разделения можно в определенной степени регулировать изменением химического строения цепи, ММ и ММР как жестких, так и гибких сегментов [2].

Представлялось важным выяснить, будет ли строение жестких сегментов определять микрофазовое состояние олигодиеновых сегментированных ПУ, в которых процесс сегрегации не осложнен наличием сильных физических взаимодействий между сегментами различной жесткости, а также выяснить влияние глубины микрофазового расслоения на термомеханические и релаксационные свойства олигодиеновых сегментированных полиуретановых эластомеров — полидиенуретанов (ПДУ).

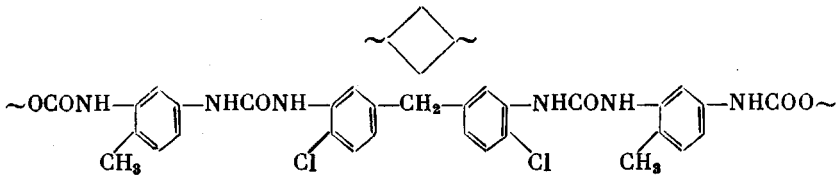
Исследовали сегментированные ПУ-эластомеры с различным строением жестких сегментов. Для синтеза использовали олигобутадиендиол с M=2100, полученный радикальной полимеризацией бутадиена с использованием изонитрильного инициатора. Олигодиол содержал примерно равное количество 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев. Взаимодействием олигобутадиендиола с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) при мольном соотношении 1 : 2 получали макродиизоцианат. ПДУ получали взаимодействием макродиизоцианата со смесью олигодиендиола с 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметаном (диамет X). Мольное соотношение реагирующих групп (NH_2+OH) : NCO для всех образцов составляло 1 : 1. Реакцию проводили при 393 К в течение 5 ч.

Химическое строение исследованных ПДУ можно представить в следующем виде.

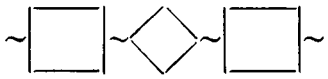
Тип I — уретановый блок



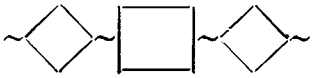
Тип II — уретанмочевинный блок



ПДУ-1



ПДУ-2



ПДУ-3

ПДУ-4

Состав ПДУ приведен в табл. 1.

Кривые интенсивности малоуглового рассеяния получали на малоугловом дифрактометре с камерой типа Кратки в интервале углов 0,06–4° (излучение медного анода, никелевый фильтр, сцинцилляционный детектор, автоматическое шаговое сканирование) [3]. Обработку кривых интенсивности малоуглового рассеяния проводили по программе ФФСАКС [4]. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре UR-20 в области полос, чувствительных к образованию водородных связей. Кривые термомеханического анализа получены на установке УИП-70 методом пенетрации при постоянной удельной нагрузке в интервале температур −100 ... +200° при скорости нагревания и охлаждения 2,5 и 5 град/мин соответственно. Определены температуры переходов – низкотемпературный T_1 и высокотемпературный T_3. Измерения тангенса угла диэлектрических потерь проводили в интервале температур −120 ... +200° на цифровом измерителе емкости типа Е8-5 при частоте измерения 1000 Гц.

Физико-механические характеристики ПДУ и параметры их гетерогенной структуры представлены в табл. 2.

На рис. 1 приведены широкоугловые дифрактограммы ПДУ. Для всех образцов на кривых наблюдается один диффузный максимум, идентич-

Таблица 1

Состав исследованных ПДУ

Образец	Соотношение, %		Содержание блоков, об.%		
			гибкие	жесткие	
	СКД-2100	диамет X		уретанмочевинные	уретановые
ПДУ-1	100	0	92,89	0	7,11
ПДУ-2	40	60	87,94	10,15	1,91
ПДУ-3	20	80	85,29	13,62	1,09
ПДУ-4	0	100	81,85	18,15	0

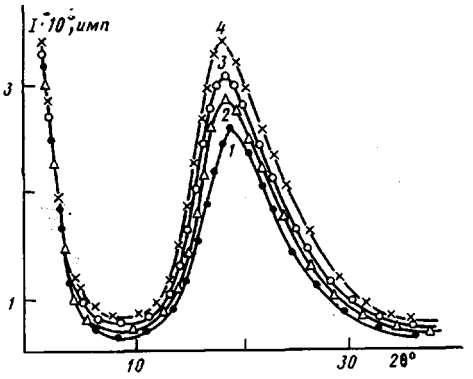


Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы исследуемых ПДУ-1 – ПДУ-4 (*1–4*)

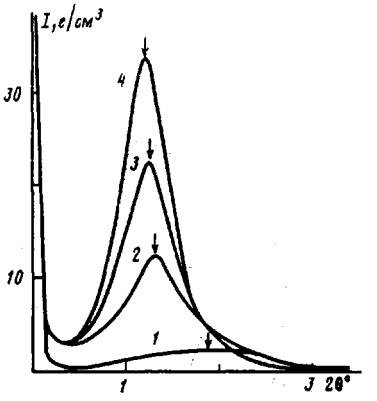


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния исследуемых ПДУ-1 – ПДУ-4 (*1–4*)

ность формы и положения которого свидетельствуют об аморфности структуры исследуемых эластомеров [5]. Рассеяние рентгеновских лучей происходит в основном от областей упаковки диеновых цепей, занимающих, исходя из состава ПДУ, 90% объема полимера.

Кривые малоуглового рассеяния исследуемых эластомеров, приведенные к точечной коллимации и нормированные к абсолютным единицам, представлены на рис. 2. Как видно, на кривой рассеяния для ПДУ-1 с жестким блоком типа I (кривая *1*) интенсивность рассеяния невелика, и дифракционный максимум (указан стрелкой), соответствующий брэгговской периодичности 4,77 нм, едва заметен. Для ПДУ-2 с жестким блоком типа II в области малых углов наблюдается четко выраженный интенсивный пик. При этом брэгговская периодичность возрастает до 6,77 нм (кривая *2*). Увеличение содержания уретанмочевинных фрагментов в жестких блоках ПДУ-3 и ПДУ-4 (кривые *3*, *4*) приводит к повышению интенсивности рассеяния, дифракционный максимум смещается, брэгговская периодичность достигает величины 7,20 нм. Наличие интенсивного рассеяния с четко выраженным максимумом свидетельствует о том, что в исследуемых ПДУ микрообласти с различной электронной плотностью образуют упорядоченную макрорешетку.

Из экспериментальных функций малоуглового рассеяния были рассчитаны параметры гетерогенной структуры исследуемых ПДУ (табл. 2). По этим параметрам видно, что в ПДУ-1 реализуется слабо неоднородная упорядоченность, близкая к обычной однофазной. Степень сегрегации гибких и жестких сегментов ПДУ-1 с учетом рассчитанных теоретических и экспериментально полученных плотностей компонентов мала (α=13%), переходной слой равен 1,2 нм.

Высокий уровень совмещения гибких и жестких сегментов в ПДУ-1 показали ИК-спектральные исследования: доля неассоциированных кар-

Таблица 2

Структурные характеристики и физико-механические свойства ПДУ

Образец	Плотность ρ, кг/см³	Межплоскостное расстояние, нм	Толщина переходного слоя, нм	Степень сегрегации α, %	Модуль упругости E, МПа	Прочность при разрыве σ, МПа	Деформация, %		Твердость по Шору, А
							относительная $L_{отн}$	остаточная $L_{ост}$	
ПДУ-1	0,94	4,77	1,22	13,0	0,62	7,2	1600	180	48
ПДУ-2	0,96	6,77	1,0	66,7	5,30	24,0	750	20	68
ПДУ-3	0,97	7,09	0,8	71,1	15,6	28,0	700	15	80
ПДУ-4	0,99	7,20	0,7	81,8	27,8	30,0	550	25	88

бонильных групп значительно больше, чем ассоциированных. Следовательно, рассматривая ПДУ-1 как однофазную систему, аналогичную полиэфируретанам [2], можно предположить, что звенья ТДИ выполняют роль добавки инертного наполнителя, не способного образовать устойчивую сетку межмолекулярных связей.

Для ПДУ с жестким блоком типа II, по данным ИК-спектроскопии, увеличение содержания уретанмочевинных групп вызывает возрастание содержания самоассоциированных мочевинных и уретановых карбонильных групп. Об этом можно судить по увеличению интенсивности полос ν=1675 и 1710 см$^{-1}$. Степень сегрегации жестких сегментов, рассчитанная по экспериментальным функциям малоуглового рассеяния, составляет 66,7% для ПДУ-2 и 81,8% для ПДУ-4 (табл. 2). Видно, что с увеличением в макромолекуле ПДУ доли уретанмочевинных фрагментов, обладающих большей полярностью и большей М по сравнению с уретановыми фрагментами, микрофазовое разделение усиливается.

Механические характеристики ПДУ, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что микрофазовое состояние в значительной мере предопределяет механическое поведение ПДУ. С увеличением степени сегрегации увеличивается модуль упругости, прочность при разрыве и твердость. Относительное и остаточное удлинение зависит от соотношения уретановых и уретанмочевинных фрагментов в жестких доменах. Глубина протекания сегрегационных процессов оказывает существенное влияние и на термомеханические поведения ПДУ.

Как видно из рис. 3, для ПДУ-1 ход термомеханической кривой соответствует системе со слабо неоднородной структурой и слабо развитой сеткой пространственных связей, в то время как ПДУ-2, ПДУ-3 и ПДУ-4 (кривые *2—4*) ведут себя как термоэластопласты с развитой микрофазовой структурой, в которых домены играют роль узлов пространственной сетки межмолекулярных связей. Для этих систем область высокоэластичных деформаций зависит от соотношения уретановых и уретанмочевинных фрагментов, кроме двух температурных переходов (T_1 из стеклообразного состояния в высокоэластическое и T_3 — из высокоэластического в вязкотекучее) наблюдается еще один дополнительный температурный переход T_2 в области высокоэластического состояния. В ПУ подобные переходы связывают [6] с изменением структуры жестких доменов.

В исследуемых системах с увеличением содержания уретановых фрагментов в жестком блоке наблюдается усиление пластического течения. Можно предположить, что переход T_2 обусловлен перестройкой уретановых фрагментов, как менее прочных. Этим объясняется значительная область высокоэластической деформации для ПДУ-4 (кривая *4*), в которой отсутствуют уретановые фрагменты, а также зависимость термомеханического поведения ПДУ, содержащих уретановые фрагменты, от удельной нагрузки (рис. 4). Как видно из рис. 4, для ПДУ-1 область высокоэластической деформации на термомеханических кривых проявляется только при приложении малых удельных нагрузок (0,3—0,5 МПа), для ПДУ-3 — при более высоких удельных нагрузках (1,0—6,0 МПа).

Таким образом, приведенные результаты структурных и термомеханических исследований свидетельствуют о незначительной степени микрофазового разделения сегментов олигодиендиола и толуолендиизоцианата, но и в этом случае вследствие диспергирования жестких сегментов в олигодиеновой матрице образуется метастабильная сетка связей, разрушаемая при малых удельных нагрузках. Высказанные соображения хорошо согласуются с результатами исследования молекулярной подвижности ПДУ.

На кривых температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь (рис. 5) кроме двух характерных переходов, соответствующих дипольно-групповому (T_1) и дипольно-сегментальному процессам (T_2) в ПДУ, содержащих жесткий блок типа II, появляется идентично термомеханическим кривым дополнительный релаксационный переход (рис. 5, кривые *2—4*). С увеличением доли уретанмочевинных фрагментов в жестком блоке максимум тангенса диэлектрических потерь, соответствующий

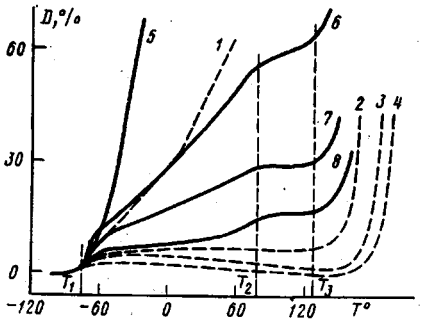


Рис. 3

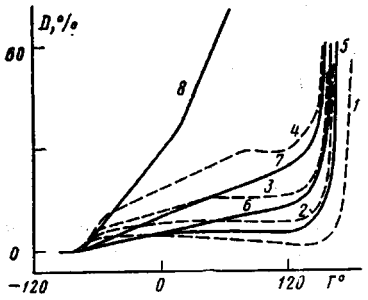


Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические кривые для ПДУ при удельной нагрузке 1,0 (*1–4*) и 6,0 МПа (*5–8*): *1*, *5* – ПДУ-1; *2*, *6* – ПДУ-2; *3*, *7* – ПДУ-3; *4*, *8* – ПДУ-4

Рис. 4. Зависимость термомеханического поведения ПДУ от величины удельной нагрузки 0,5 (*1*); 1,0 (*2*, *5*); 4,5 (*3*, *7*); 6 (*4*); 3,0 (*6*) и 0,5 МПа (*8*) для ПДУ-1 (*1–4*) и ПДУ-3 (*5–8*)

Рис. 5. Кривые температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ПДУ-1 – ПДУ-4 (*1–4*)

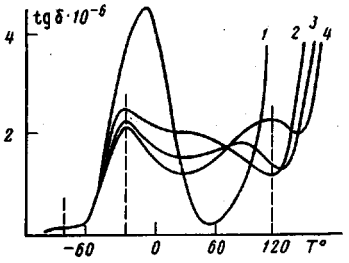


Рис. 5

этому переходу, выражен ярче и смещается в сторону более высоких температур.

Анализируя полученные результаты, можно высказать предположение, что особенности механического и релаксационного поведения исследуемых ПДУ связаны с термодинамической несовместимостью фрагментов, образованных уретановыми и мочевинными группами. Различие в энергии когезии уретановых (12,6–18,8 Дж/моль) и мочевинных (25,2–33,6 Дж/моль) групп приводит к неоднородности межмолекулярных взаимодействий, возможно, в системе формируются два типа жестких доменов — на основе каждого из удлинителей. Наиболее четко такая структура должна проявляться именно в области средних соотношений компонентов (область взаимной растворимости на диаграммах бинодаль — спинодаль). В результате этого проявляется дополнительный релаксационный переход, наблюдаемый на термомеханических кривых и температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь, связанный с перестройкой структуры в менее прочных микрообластях. Предполагаемое объяснение подтверждается литературными данными [7] для уретанмочевин с бинарными жесткоцепными компонентами. Улучшение эластичных свойств этих систем по сравнению с эластомерами, имеющими однокомпонентные жесткие сегменты, объясняются образованием специфической доменной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bonart R.* // Angew. Makromolek. Chemie. 1977. V. 58. № 2. P. 259.
2. *Керча Ю. Ю.* Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
3. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. Н., Кругляк А. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
4. *Vonk C. C.* FFSAXS Program for the Processing of Small-angle X-ray Scattering Data. Geleen, 1975. 83 p.
5. *Hosemann R., Bagchi S.* Direct Analyis of Diffraction by Matter. Amsterdam, 1962. 730 p.
6. *Тейтельбаум Б. Я., Магдалев Е. Т., Ягфарова Т. А., Зимина М. Г., Апухтина Н. П.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1823.
7. *Ishihara H. I.* // Makromolek. Sci. Phys. 1983. B. 22. № 5. S. 763.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 20.02.89

Yu. Yu. Kercha, S. P. Oleinik, L. A. Shelkovnikova,
L. I. Dashevskii, V. A. Bogdanovich

FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SEGMENTED OLIGODIENE POLYURETHANE RUBBERS HAVING RIGID SEGMENTS OF VARIOUS STRUCTURE

Summary

Structure and viscoelastic properties of oligodiene segmented polyurethanes have been studied. Introducing of urea groups into the rigid segment containing the urethane groups is shown to increase essentially the degree of segregation of flexible and rigid segments, as a result the rigid domains of the heterogeneous structure are formed. The network of physical bonds with rigid domains as network points is capable to rearrangement and fracture under the action of various mechanical loadings and temperatures because of the difference in the energy of physical interaction in heterogeneous rigid domains. The relaxational transitions appear on thermomechanical curves and temperature dependences of the tangent of the dielectrical loss angle, their positions depend on the concentration of urea groups and the magnitude of applied mechanical load.